IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen zwischenmolekularer Wechselwirkungen am Formamid

von

ADOLF KOBÖCK

1962

IR- und ramanspektroskopische Untersuchungen zwischenmolekularer Wechselwirkungen am Formamid

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt

von

Adolf Koböck

aus

Augsburg

1962

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für physikalische Chemie der Universität München in der Zeit vom Oktober 1960 bis Oktober 1961 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G.-M. SCHWAB,

danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit in seinem Institut durchführen zu können.

Herzlich gedankt sei auch

Herrn Dr. G. ZUNDEL

für die Erlaubnis, die IR-Messungen am IR-Spektrographen 221 durchzuführen.

Dank schulde ich auch dem Fonds Chemie für finanzielle Zuwendungen, die mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

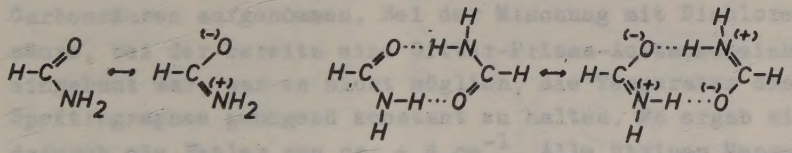
	Seite
I. Einleitung	1
II. Experimentelles	3
III. Zuordnung der Formamidbanden	7
1. NH_2-Valenzbanden	9
2. CO-Valenzbande	19
3. CN-Valenzbande	19
IV. Mischungen zwischen Formamid und Carbonsäuren	22
V. Mischungen von Formamid und Pyridin	31
VI. Lösung von Salzen in Formamid	35
VII. Energie und Abstand in Wasserstoffbrücken	37
VIII. Diskussion der Ergebnisse	4o
Zusammenfassung	45
Literatur	46

I. Einleitung

Formamid wurde spektroskopisch bereits des öfteren untersucht. Die erste Untersuchung im Ramaneffekt fand schon kurz nach dessen Entdeckung statt. Sie wurde 1929 von Dadieu und Kohlrausch (29) durchgeführt. Weitere Untersuchungen zur Ermittlung der Struktur folgten dann rasch aufeinander (3o) (31) (32) (33) (34) (35) bis 1939. Die ersten Ergebnisse über die Assoziation von Formamid und Mischungen mit Formamid wurden als Abschluß dieser Reihe von Untersuchungen 194o und 1941 von Saksena (36) und Kahovec und Wassmuth (5) veröffentlicht.

IR-Untersuchungen sind aus dieser Zeit nur sehr wenige bekannt: eine 1936 und eine zweite 1941, beide von Freymann und Mitarbeitern (37) (38).

Als Ergebnis konnte eine, nach unserer heutigen Kenntnis, in groben Zügen richtige Zuordnung durchgeführt werden. Aus den Polarisationsmessungen im Ramaneffekt wurde auf die ebene Anordnung des Moleküls in der Flüssigkeit geschlossen. Die Breite der Formamidbanden wurde auf Assoziation zurückgeführt. Nach Kahovec und Wassmuth (5) besteht der flüssige Zustand aus einem Gemisch der monomeren Formen I und II mit den polymeren III und IV, wobei die Polymerisation sehr locker ist.



I *II* *III* *IV*

Nach 1941 folgte eine längere Unterbrechung. Erst seit 1952 fanden weitere spektroskopische Untersuchungen am Formamid statt. Die Struktur konnte mit Roentgen- (39), Mikrowellen- (4o) (41) und Kernresonanzmethoden (42) direkt ermittelt werden. Auch IR- und Ramanmessungen wurden wieder aufgenommen. Nun lag das Schwergewicht auf IR-Messungen.

Dafür waren zwei Gründe wesentlich. Einmal hatte sich die IR-Technik sehr rasch zu einer weit höheren Exaktheit und einfacheren Anwendungsmöglichkeit als die Ramanspektroskopie entwickelt, zum anderen interessierten besonders die stark polaren CO- und NH-Valenzbindungen.

Die Struktur des Formamids im gasförmigen Zustand wurde von Evans (1) aus der Rotationsstruktur der Schwingungsbanden erschlossen. Eine numerische Berechnung der Schwingungsfrequenzen erfolgte dann 1960 von Suzuki (2). Die Assoziation des Formamids in Dioxan, Alkoholen und Phenol wurde von Puranik und Ramiah (3) untersucht.

In der folgenden Arbeit sollen nun die Assoziationseigenschaften bei Mischungen von organischen Säuren und Basen, sowie beim Lösen von Salzen in Formamid untersucht werden.

II. Experimentelles

Für die Ramanaufnahmen stand ein Steinheilspektrograph GH zur Verfügung. Sein Öffnungsverhältnis betrug 1:1o, das Auflösungsvermögen bei 46oo A (entspr. 12oo cm^{-1} bei Erregung mit Hg 4358 A) o,3 A oder in Wellenzahlen 1,5 cm^{-1}, die Lineardispersion 12,5 A/mm oder 6o cm^{-1}/mm. Die Spaltbreite betrug bei allen Aufnahmen 3o µ, entspr. 2 cm^{-1}. Aufgenommen wurden die Spektren auf Perutz "Peromnia" Platten 19° Din und mit dem Feinkornentwickler "Fabofin" von Faber entwickelt. Die darauffolgende Photometrierung konnte mit einem Moll'schen registrierenden Mikrophotometer vom Typ A der Firma Kipp und Zonen, Delft, Holland durchgeführt werden. Die Spaltbreite des Photometerspaltes entsprach 2 - 4 cm^{-1}. Die Genauigkeit der Spektren ergibt sich daraus zu $\Delta\nu = \pm 2$ cm^{-1}.

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrographen Modell 221 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Zu Beginn dieser Arbeit war dieses Gerät nur mit NaCl-Optik ausgerüstet, was im NH- und CH- Valenzbereich eine Unsicherheit von $\pm$ 1o cm^{-1} zur Folge hatte. Mit dieser Optik wurden die meisten Lösungen von Salzen in Formamid und die Mischungen mit unchlorierten Carbonsäuren aufgenommen. Bei der Mischung mit Dichloressigsäure, bei der bereits eine Gitter-Prisma-Austauscheinheit eingebaut war, war es nicht möglich, die Temperatur des Spektrographen genügend konstant zu halten. Es ergab sich dadurch ein Fehler von ca. $\pm$ 6 cm^{-1}. Alle übrigen Messungen wurden mit Gitter-Prisma-Austauscheinheit und gut stabilisierter Temperatur ausgeführt. Der mittlere Fehler beträgt dann $\pm$ 2 cm^{-1}. Die angegebenen Fehler beziehen sich nur auf die Ungenauigkeiten der Apparaturen. Es kommen natürlich weitere Fehler durch die z.T. sehr großen Breiten der Banden hinzu.

Die Mischungen, außer denen mit Pyridin und Benzol wurden zwischen Kochsalzplatten gebracht. Die Schichtdicke der einzelnen Proben ist dabei unbekannt. Bei den Mischungen mit

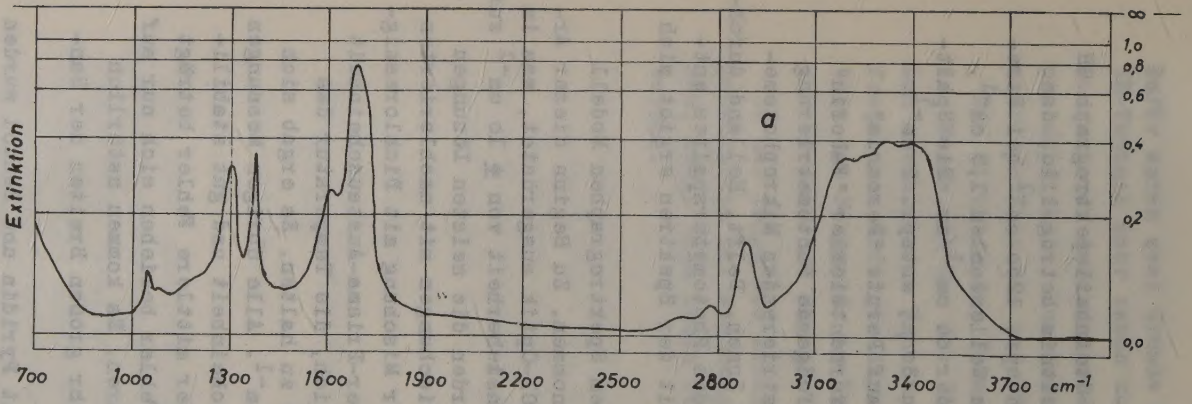
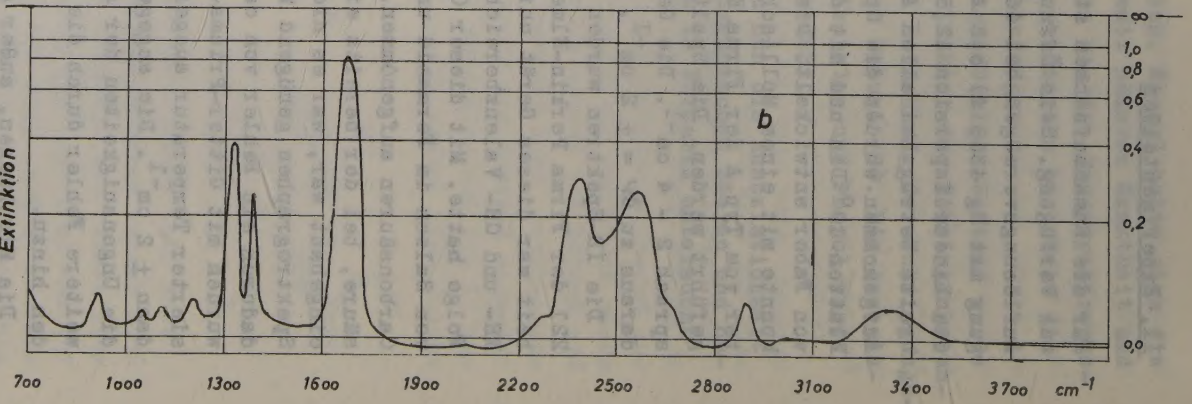


Abb.1 *IR-Spektren von Formamid* a) $HCONH_2$ b) $HCOND_2$



dem relativ unpolaren Pyridin konnte eine Schichtdicke von 25 µ verwandt werden. Die Reflexions- und Streuverluste wurden durch eine Kochsalzplatte im Vergleichsstrahlengang kompensiert. Die Reflexionen an den Grenzflächen Substanz-NaCl machen sich wegen der fast gleichen Brechungsindices nicht bemerkbar. Die Schichdicke der Lösungen in Benzol betrug 1 mm. Das Benzol wurde mit einer Küvette veränderlicher Schichtdicke kompensiert, sodaß in den Aufnahmen nur die Banden des Formamids erscheinen.

Die verwendeten Flüssigkeiten wurden über Trockenmitteln getrocknet und im Vakuum destilliert. Mono- und Trichloressigsäure wurden im Vakuum sublimiert. Deuteriert wurde Formamid durch fünf- bis sechsmaliges Mischen mit einer nicht ganz äquimolekularen Menge von reinem D_2O. Das Wasser wurde nach jeder Mischung sorgfältig entfernt.

Tab.1 *Ramanspektrum des fl. Formamids*

Sunder Rao (4)	Kahovec (5)	Puranik (3)	
		86 (3)	
201 (3)	210 (2)	200 (4b)	203 (3b)
	507 (o)		
600 (4)	604 (4b)	610 (4)	604 (4b)
	695 (o)		
	1002 (1)		
1051 (1)	1050 (1b)	1048 (2)	1049 (1)
1094 (3)	1096 (4b)	1096 (3b)	1095 (3)
1314 (1)	1312 (6b)	1313 (7b)	1312 (5b)
1390 (1o)	1390 (9s)	1391 (1o)	1391 (1os)
	1489 (oo)		
1594 (2)	1591 (2b)	1599 (3b)	1594 (2)
1672 (3)	1673 (4b)	1670 (4b)	1672 (3b)
		2080 (oo)	
	2769 (o)		
2884 (8)	2886 (3b)	2883 (5)	2885 (6b)
3183	3180	3150	
3215	bis (Bd)	bis (4)	
3289	3350	3456	

in Klammern die geschätzten Intensitäten
b = breit, s = scharf, Bd = Band

Um Veränderungen am Formamidspektrum deuten zu können, ist eine Zuordnung der Banden zu Molekülschwingungen nötig. Es wurde daher zunächst das Spektrum der reinen Flüssigkeit aufgenommen.

III. Zuordnung der Formamidbanden

Die Banden des Ramanspektrums des fl. Formamids sind in Tab.1, Spalte 4 eingetragen. Zum Vergleich wurden Messungen einiger anderer Autoren hinzugefügt. Abb.1a zeigt das Infrarotspektrum des fl. Formamids, dessen Absorptionsbanden zusammen mit den von Evans (1), Suzuki (2) und Puranik und Ramiah (3) gefundenen Werten in Tab.2 eingetragen sind. Zum Vergleich sind in Tab.3 (p.16) die Wellenzahlen der Grundschwingungen des Infrarot- und Ramanspektrums angegeben. Die Übereinstimmung ist bei den relativ scharfen, durch Assoziation nicht beeinflußten Banden sehr gut, bei den breiten immer noch befriedigend.[1)]

Da Zuordnungen von gemessenen Banden zu Schwingungen des Formamidmoleküls bereits von Evans (1) und Suzuki (2) durchgeführt wurden, sollen hier nur noch die Banden diskutiert werden, aus denen Folgerungen für die Assoziation des Formamids gezogen werden können. Bei der Zuordnung von Absorptionsbanden zu bestimmten Schwingungen ist zu beachten, daß die Massen und Kraftkonstanten der einzelnen Bindungen sich teilweise nicht sehr unterscheiden. Es schwingt deshalb

---

1) Die Unterschiede bei den breiten Banden können von der Unsicherheit bei der Bestimmung des Bandenmaximums herrühren. Es wären aber durchaus reale Differenzen denkbar: Eine breite Bande ist zusammengesetzt aus mehreren aufeinanderfolgenden "Linien" verschiedener Assoziationszustände. Für die Intensität einer Ramanlinie ist nun die Änderung der Polarisierbarkeit maßgebend, für die einer IR-Linie die des Dipolmoments. Die Abhängigkeit dieser Größen von den Assoziationszuständen muß aber nicht in beiden Fällen dieselbe sein. Damit kann aber das Intensitätsmaximum der Ramanbande an einer anderen Stelle liegen als das der IR-Bande.

Tab.2 *Infrarotspektrum des fl. Formamids*

Suzuki (2)	Puranik (3)	Evans (1)	
1056	1053 (w)	1050 (w)	1050 (w)
1090		1087 (w)	1087 (sw)
		1190 (sw)	1196 (sw)
1309	1312 (s)	1309 (s)	1309 (s)
1391	1392 (s)	1391 (s)	1390 (s)
1608	1618 (w)	1611 (m)	1609 (m)
	1683 (sh)		
1690	1698 (ss)	1681 (ss)	1689 (ss)
	1716 (ss)		
	1731 (sh)	1713 (sh)	1712 (sh)
		2170 (sw)	
	2703 (sw)	2685 (sw)	2690 (sw)
	2782 (sw)	2763 (sw)	2766 (sw)
2882	2882 (m)	2881 (m)	2884 (m)
3190	3200 (ss)	3207 (m)	3190 (s)
			3257 (sh)
3330	3289 (ss)	3328 (s)	3326 (s)
	3378 (ss)	3388 (s)	3389 (s)

ss = sehr stark, s = stark, w = schwach, sw = sehr schwach, m = mittelstark, sh = Schulter

nicht eine bestimmte Gruppe, z.B. das Kohlenstoffatom gegen das Stickstoffatom bei der "CN-Valenzschwingung", sondern das ganze Molekülskelett. Eine wirklich isolierte Schwingung einer Gruppe findet nur bei den CH- und NH_2-Valenzschwingungen statt. Bei den anderen Banden bedeutet z.B. CN-Valenzschwingung nur, daß der größte Anteil der Schwingung von einer Bewegung des Stickstoffs gegen den Kohlenstoff herrührt. So ist nach (2) die Energie dieser Schwingung auf die eigentliche CN-Schwingung zu ca. 57 %, auf die ebene CH-Deformationsschwingung und die NH_2-Schaukelschwingung zu je ca. 13 % verteilt.

III.1. NH_2-Valenzbanden

Es sind zwei Valenzschwingungen des NH_2 bzw. ND_2 zu erwarten (symmetrische und antisymmetrische), wobei die antisymmetrische im allgemeinen bei größeren Wellenzahlen liegt. Dies wird in benzolischer Lösung (o,5 Mol%) auch gefunden (siehe Abb.2 und Tab.4, p.18)[1]. Hier liegen die NH-Valenzschwingungen bei 3516 cm^{-1} (asymmetrische) und 3397 cm^{-1} (symmetrische). Beim Deuterieren verschieben sie sich nach 2674 cm^{-1}, bzw. 2542 cm^{-1} (Tab.4). Der Verschiebungsfaktor beträgt für die antisymmetrische Bande 1,315, für die symmetrische 1,336. Der Mittelwert beträgt 1,325. Für harmonische Schwingungen sollte die Isotopieverscgiebung $\nu_H/\nu_D = \sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2} = 1{,}41$ betragen. Die Anharmonizität verursacht eine Verkleinerung auf ca. 1,33, was mit dem gefundenen Wert übereinstimmt.

Am deuterierten, flüssigen Formamid findet sich unsere Erwartung ebenfalls bestätigt (siehe Abb.1b und Tab.3). Man erhält hier Banden bei 2557 cm^{-1} und 2380 cm^{-1}. Die Verschiebung vom monomeren, in Benzol gelösten Formamid zum assoziierten beträgt bei der symmetrischen Valenzschwingung

[1] Die in Tab.4 nicht angeführten Grundschwingungen werden vom Benzol verdeckt.

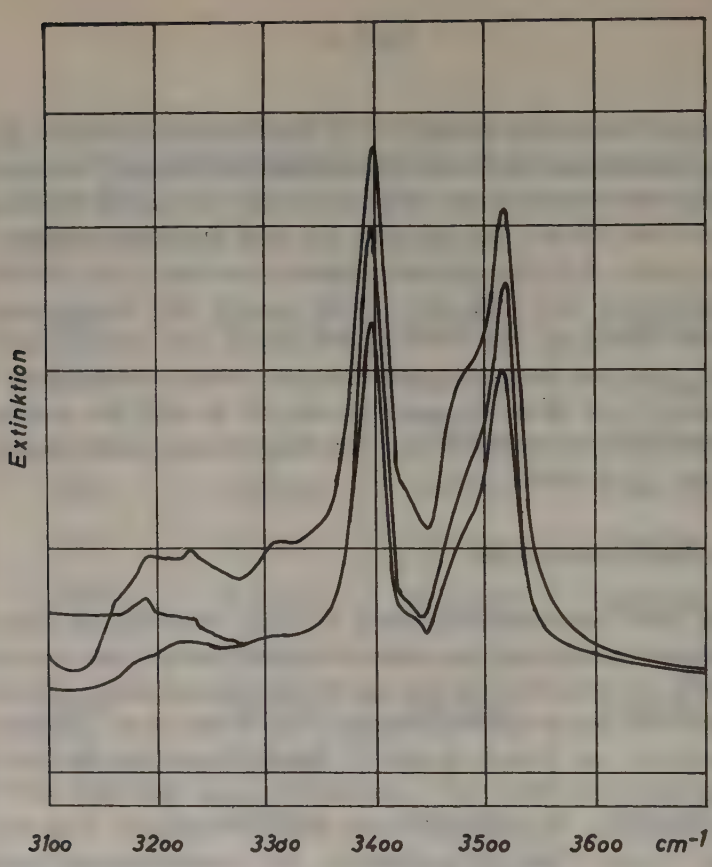


Abb.2 *NH-Valenzbanden des Formamid in Benzol*

162 cm^{-1}, bei der antisymmetrischen 117 cm^{-1}.

Beim flüssigen $HCONH_2$ beobachtet man nun im Bereich der NH-Valenzschwingungen vier Banden, und zwar bei 3190 cm^{-1}, 3257 cm^{-1}, 3326 cm^{-1} und 3389 cm^{-1}. Von diesen läßt sich nur die erste, bei 3190 cm^{-1}, zwangslos der symmetrischen Valenzschwingung zuordnen. (Der Isotopiefaktor beträgt dann 1,339; ungefähr wie im monomeren.) Diese Zuordnung wird auch von Suzuki (2) angenommem.

Für die restlichen drei Banden stehen nun mehrere Deutungsmöglichkeiten offen:

a.) Kombinations- bzw. Oberschwingungen, durch Fermiresonanz verstärkt
b.) Tunneleffekt
c.) Moleküle mit verschiedener Anzahl von Wasserstoffbrücken
d.) innere Wasserstoffbrücken
e.) Kombination mit Schwingung kleiner Frequenz

III.1.a.) Nimmt man die eigentliche antimetrische NH_2-Valenzschwingung bei 3326 cm^{-1} an, so können die Banden zu beiden Seiten von Kombinations- bzw. Oberschwingungen herrühren, die durch Fermiresonanz mit 3326 cm^{-1} verstärkt sind. Als mögliche Kombinationen bieten sich an:

$\delta(NH_2)$ 1607 cm^{-1}
$+ \nu(CO)$ 1685 cm^{-1} und $2\,\nu(CO)$ 3370 cm^{-1}
3292 cm^{-1}
für 3257 cm^{-1} für 3389 cm^{-1}

Deuteriert man Formamid, so sollte die erste Oberschwingung der CO-Valenzschwingung bei ca. 3336 cm^{-1} liegen. An dieser Stelle ist aber nur die sehr breite NH-Valenzbande des teildeuterierten Formamids zu finden. Daneben sollte auch bei Acetamid, wo dieselben Verhältnisse vorliegen, Resonanz stattfinden. Für Acetamid gilt:

$\delta(NH_2)$ 1592 cm^{-1}
$\nu(CO)$ 1679 cm^{-1} und $2\,\nu(CO)$ 3558 cm^{-1}
3271 cm^{-1}

Die antimetrische NH_2-Bande liegt dabei bei 3332 cm^{-1}. Es wird aber keine Oberschwingung gefunden. Gegen die Annahme von Oberschwingungen beim Formamid spricht auch das Auftreten einer weiteren Bande in benzolischer Lösung bei 3480 cm^{-1}, die sicher nicht als Oberschwingung aufgefaßt werden kann.

III.1.b.) Der Tunneleffekt, als Ursache einer Verbreiterung bzw. Aufspaltung von XH-Valenzschwingungen, wurde u.a. von Keußler und Rossmy (6) und Bellamy und Rogasch (7) disku-

tiert. Da bei Deuterierung der XH-Gruppe das Tunneln infolge der größeren Masse des Deuteriums stark behindert ist, muß eine Erniedrigung des Isotopieverschiebungsfaktors die Folge sein. So finden Bellamy und Rogasch bei den von ihnen untersuchten Verbindungen (meist mit NH··S oder CH··O Brükken) Isotopieverschiebungen $\nu XH/\nu XD$ kleiner als 1,3o. Eigentliche Aufspaltung durch Tunneln finden Zimmermann (8) an den NH-Valenzbanden des Imidazols und Steger und Lunkwitz (9) bzw. Steger und Stoppkerka (1o) an der Tetrametaphosphimsäure und Phosphamen, bzw. an Amidophosphaten und der Amidosulfonsäure.

Um eine Abschätzung der Tunnelwahrscheinlichkeit durchführen zu können, sind Annahmen über das Potential der NH··O-Brücke nötig. Berechnungen über derartige Potentiale wurden von Lippincott (11) und Lippincott und Schroeder (12) durchgeführt.

Diese Autoren hatten in früheren Arbeiten (13) (14) eine Potentialfunktion V für die chemische Bindung abgeleitet, mit der sie Dissoziationsenergieen berechneten. Sie lautet

$$V = D_e\left(1 - e^{-n\frac{(r-r_o)^2}{2r}}\right) \qquad (G1.1)$$

Dabei bedeutet D_e die Dissoziationsenergie, r_o den Abstand des Potentialminimums und n eine Konstante, die sich aus $n = \sqrt{n_1 n_2}$ ergibt, und n_1 und n_2 für die Atome, die eine Bindung eingehen, charakteristisch sind.

Eine Wasserstoffbrücke wird nun als eine Überlagerung mehrerer Grenzstrukturen aufgefaßt, von denen aber nur der Grundzustand X-H Y und der Zustand X^- $H\text{-}Y^+$ einen wesentlichen Beitrag liefern. Für jeden dieser Zustände gilt eine Potentialfunktion der oben erwähnten Art. Für das gesamte Potential des Wasserstoffs in der Brücke ergibt sich dann

$$V = D_e\left(1 - e^{-n\frac{(r-r_o)^2}{2r}}\right) - D_e^* e^{-n^*\frac{(r^*-r_o^*)^2}{2r^*}} + A\left[e^{-bR} - \left(\frac{R_o}{2R}\right)^m e^{-bR_o}\right] \qquad (G1.2)$$

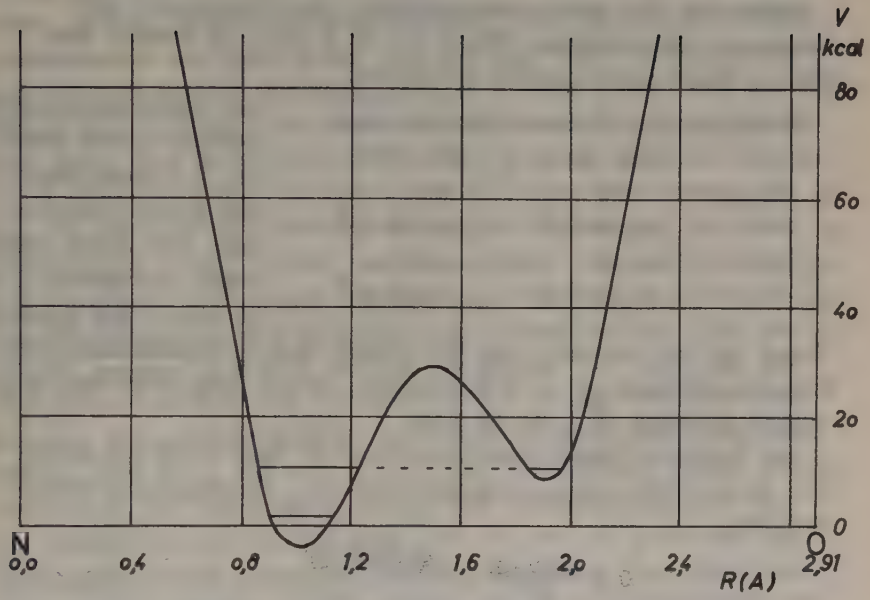


Abb.3 *Potential des Wasserstoffs in der NH··OC-Brücke des assoz. Formamids*

Der dritte Term rührt von der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung des Stickstoffs und des Sauerstoffs her. Hier interessiert nur der von r abhängige Anteil des Potentials, also

$$V' = D_e(1 - e^{-n\frac{(r-r_0)^2}{2r}}) - D_0^* e^{-n^*\frac{(r^*-r_0^*)^2}{2r^*}} \qquad (Gl.3)$$

Es gehören alle ungesternten Größen zum Zustande N-H O, die gesternten zum Zustand N^- $H\text{-}O^+$. Zwischen r und r* besteht der Zusammenhang r* = R - r. Ist der Abstand NO = R bekannt (bei uns R = 2,91 A), so läßt sich r* eliminieren. Für die Größen n gilt aber weiter $D_0 = -\frac{k_0 r_0}{n}$, wobei k_0 die Kraftkonstante im Potentialminimum und r_0 den dazugehörigen

Abstand bedeuten.

Setzt man die unten angegebenen, von Lippincott und Schroeder übernommenen Werte in Gl.3 ein, so erhält man das in Abb.3 gezeichnete Potential.

Daten für die Potentialberechnung

	N-H O	N^{+} H-O^{+}
D_o (kcal)	1o4	82
n	$9,3o \cdot 1o^8$	$13,15 \cdot 1o^8$
r_o (A)	o,99	o,96
k_o	$6,42 \cdot 1o^5$	$7,76 \cdot 1o^5$

Der Schwingungsgrundzustand liegt dann ca. 5,o kcal über dem Potentialminimum, der erste angeregte Zustand = E ca. 14 kcal. Aus dieser Figur ist zu ersehen, daß die Dicke des zu durchtunnelnden Potentialberges ca. o,5 A beträgt, seine Höhe über dem angeregten Zustand (U - E) 15 kcal.

Die Durchtrittswahrscheinlichkeit D läßt sich mit Hilfe der Formel für einen eindimensionalen, rechteckigen Potentialwall

$$D = \frac{16E(U-E)}{U^2} e^{-\frac{2d}{\hbar}\sqrt{2m(U-E)}} \qquad (Gl.4)$$

abschätzen (siehe z.B. Finkelnburg (15)). Mit den oben angegebenen Größen erhält man für die Tunnelwahrscheinlichkeit pro Sekunde D'

$$D' \approx 17 \cdot 1o^6 \ (sec^{-1}).$$

Diese Größe ist aber wesentlich kleiner als die Zahl der Schwingungen pro Sekunde des NH_2. Der Tunneleffekt wird also keine Rolle bei den NH_2-Valenzschwingungen spielen, vor allem kann er keine Aufspaltung dieser Banden bewirken.[1] Die größte Unsicherheit besteht bei dieser Abschätzung in der Größe der Dissoziationsenergie D_o des Grenzzustandes HO^{+}, die von Lippincott und Schroeder recht willkürlich zu 82

---

1) Eine ganz rohe Abschätzung, wann der Tunneleffekt von Bedeutung wird (D = o,ol - o,ool), erhält man für die ersten und zweiten angeregten Zustände von XH-Bindungen mit

$$d\sqrt{U-E} \leq 1,$$

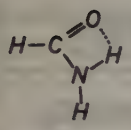
wenn man d in A und U-E in kcal angibt und die Potentialmulde auf beiden Seiten etwa gleich ist.

kcal angenommen erscheint.
III.1.c.) Ein weiterer Deutungsversuch könnte auf der Existenz zweier Protonendonatorzentren, aber nur eines Protonenakzeptors beruhen. Nimmt man an, daß jede CO-Gruppe zu nur einer H-Brücke befähigt ist, so ergibt sich, daß nur die Hälfte der H-Atome über eine Brücke gebunden sein kann. Es gibt hier zwei Möglichkeiten: Beide H-Atome an einem Stickstoff sind über eine Brücke gebunden, oder nur eines. Ist nun die Energie der zweiten NH-Brücke unabhängig von dem Vorhandensein der ersten, was anzunehmen ist, so wird sich ein Gleichgewicht derart einstellen, daß bei einem Viertel der NH_2-Gruppen beide H-Atome eine Brücke bilden, bei der Hälfte dagegen nur eine Brücke vorhanden ist, während das restliche Viertel ohne Brücke bleibt. Da nun von mehreren Autoren Valenzschwingungen von Wasserstoffbrücken gefunden wurden (bei 5o - 1oo cm^{-1}), muß die Lebensdauer einer Brücke mindestens in der Größenordnung der Schwingungsdauer dieser Schwingung sein, und damit ca. 3o mal so groß wie die Schwingungsdauer einer NH_2-Valenzschwingung. Die verschiedenen, oben angegebenen Möglichkeiten müssen sich damit im Spektrum ausdrücken. Es sollte also eine Struktur der NH-Valenzbanden vorhanden sein, die sich den drei verschiedenen Gruppen der NH-Valenzschwingungen zuordnen läßt. Diese Struktur muß beim Deuterieren erhalten bleiben. Nun zeigt aber gerade das deuterierte Formamid eine normale Struktur der ND_2-Valenzbanden, mit einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Schwingung. Daraus folgt, daß im wesentlichen nur eine Art von ND-Valenzen vorhanden ist. Dies führt zu der Annahme, eine CO-Gruppe kann zwei H-Brücken eingehen. Dies ist in Übereinstimmung mit der sp_2 Hybridisierung der vollbesetzten Elektronenbahnen. Die H-Brücken bilden dann in der OCN-Ebene einen Winkel von $12o^{o}$ mit der CO-Verbindungslinie.
III.1.d.) Beim Vorhandensein einer inneren Wasserstoffbrücke muß bei Verdünnung in inerten Lösungsmitteln die ihr zuge-

Tab.3 *Vergleich der Spektren des fl. Formamids*

Zuordnung	$HCONH_2$		$HCOND_2$
	Raman	Infrarot	Infrarot
$\delta(OCN)$	604		
$r(ND_2)$			910
			1044
$r(NH_2)$	1095	1087	
$b(ND_2)$			1112
			1211
$\nu(CN)$	1312	1309	1340
$\delta(CH)$	1391	1390	1396
$b(NH_2)$	1594	1609	
$\nu(CO)$ assoz	1672	1689	1668
$\nu(CO)$ mon		1712	1693
			1706
$\nu(ND_2)$ s			2380
$\nu(ND_2)$ as			2557
$\nu(CH)$	2885	2884	2891
$\nu(NH_2)$ s		3190	
$\nu(NH_2)$ as		3326	

r = Schaukel-, b = Scheren-, δ = ebene Deformations-, ν = Valenzschwingung, s = symmetrisch, as = antisymmetrisch, mon = monomer, assoz = assoziiert



ordnete breite Bande im Verhältnis zur gelösten Menge etwa konstant bleiben. Bei Formamid verschwinden aber bei Lösung in Benzol alle Banden des assoziierten Zustandes, und es treten bei genügender Verdünnung nur die beiden scharfen Banden des Monomeren auf. Eine innere H-Brücke kann damit ausgeschlossen werden.

III.1.e.) Davies und Evans (16) machten zuerst auf Regelmäßigkeiten der von ihnen in CCl_4-Lösung gefundenen Banden aufmerksam und deuteten sie als Kombinationen der NH-Valenzschwingungen mit einer Schwingung der assoziierten Moleküle bei ca. 80 cm^{-1}. Eine derartige Schwingung wurde dann von Puranik und Ramiah (3) im Ramaneffekt bei 86 cm^{-1} auch gefunden.

Es erhielten

Davies und Evans in CCl_4		Puranik und Ramiah in $CHCl_3$		in Dioxan	
3499	= 3411 + 88	3364	= 3536 - 86·2	3357	= 3536 - 89·2
3307	= 3533 - 75·3	3280	= 3536 - 85·3	3257	= 3536 - 87·3
3228	= 3533 - 76·4	3210	= 3536 - 82·4	3211	= 3536 - 81·4
3176	= 3533 - 71·5				

Andererseits finden letztere Autoren durch Messung der Intensitätsabnahme bei der Verdünnung in Chloroform eine weitere Deutung der Banden. Sie ordnen ihre Banden bei 3280 cm^{-1} und 3210 cm^{-1} der symmetrischen Valenzschwingung der assoziierten Moleküle und die Bande bei 3364 cm^{-1} der antisymmetrischen Schwingung der assoziierten Moleküle zu.

Da, wie erwähnt, eine Schwingung bei 86 cm^{-1} gefunden wurde, ist die Annahme von Kombinationen dieser Schwingung mit den NH_2-Valenzschwingungen sehr gefestigt. Wesentlich weniger sicher ist dagegen ein Zusammenhang mit den Valenzbanden des Monomeren. Man kann praktisch jede Wellenzahl zwischen 3320 cm^{-1} und 3190 cm^{-1} als eine Kombinationsschwingung der antisymmetrischen und symmetrischen NH-Valenzschwingung des

Tab.4 IR-Banden von Formamid in Benzol			
Zuordnung	$HCONH_2$		$HCOND_2$
	monomer	assoziiert	monomer
ν NH_2 as	3516		
		3480	
ν NH_2 s	3397	3397 ?	
		3315	
		3230	
		3190	
ν ND_2 as			2674
ν ND_2 s			2542
ν CO	1717		
δ NH_2	1590 ?		
ν CN	1280		

Monomeren bei 3516 cm^{-1} und 3397 cm^{-1} mit Obertönen einer Schwingung zwischen 72 cm^{-1} und 88 cm^{-1} darstellen. Eine eindeutigere Aussage könnte man nur erhalten, wenn Kombinationen mit der Grundschwingung bei ca. 86 cm^{-1} gefunden würden. Das ist aber nur bei einer von vier Möglichkeiten der Fall (3499 cm^{-1}). Es ist auffallend, daß sonst immer nur Kombinationen mit Oberschwingungen der Bande bei 86 cm^{-1} auftreten. Da Kombinationen auch im flüssigen Formamid vor-

handen sind, wo monomeres NH_2 kaum vorhanden ist, ist ein Zusammenhang mit den Valenzbanden des assoziierten Moleküls viel wahrscheinlicher.

	monom.	3516	
			36
ass.		3480	
			83
ass.?	monom.	3397	
			82
ass.		3315	
			85
ass.		3230	
			40
ass.		3190	

Es lassen sich alle Banden des assoziierten Formamids (außer der symmetrischen NH_2-Valenzbande bei 3190 cm^{-1}) durch Kombinationen mit der als Grundschwingung der assoziierten Moleküle anzunehmenden Bande bei 3315 cm^{-1} darstellen. Die Bande bei 86 cm^{-1} ist wohl der Valenzschwingung der Wasserstoffbrücke zuzuordnen.

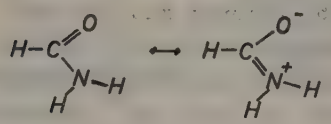
III.2. CO-Valenzbande

Die CO-Bande, mit dem Maximum bei 1689 cm^{-1}, nimmt im flüssigen Formamid nach kleineren Wellenzahlen hin wesentlich stärker ab als nach großen. Das ist besonders gut im Ramanspektrum zu sehen und rührt daher, daß die Moleküle der Flüssigkeit verschieden stark assoziiert sind. Die auch im Infrarotspektrum deutlich erkennbare Schulter bei 1712 cm^{-1} rührt von den freien CO-Enden der Assoziate und dem geringen Anteil monomeren Formamids her. Bei monomerer Lösung in Benzol liegt die CO-Bande bei 1718 cm^{-1}. Hier ist die Bande symmetrisch und sehr scharf.

III.3. CN-Valenzbande

Übereinstimmend wird von allen Autoren eine Bande bei ca. 1300 cm^{-1} der CN-Valenzbande zugeordnet. Im flüssigen Formamid liegt sie im IR bei 1309 cm^{-1}. Verdünnt man Formamid in Benzol, so findet man eine Verschiebung dieser Bande um ca. 30 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen. Sie liegt nun bei 1280 cm^{-1}. Puranik und Ramiah (3) finden bei Lösung in

weiteren Lösungsmitteln ebenfalls eine Erniedrigung, und zwar bei Chloroform auf 13o3 cm^{-1}, bei Äthylendichlorid auf 1256 cm^{-1} und Dioxan auf 13o4 cm^{-1}. Im gasförmigen Zustand findet Evans (1) eine Bande bei ca. 1255 cm^{-1}. Die CN-Valenzbande liegt bei aliphatischen Aminen bei 1o2o - 122o cm^{-1} (siehe z.B. (17)). Die starke Erhöhung im flüssigen Formamid (13oo cm^{-1}) führt zur Annahme einer Resonanz der beiden Strukturen I und II. Die Struktur II liefert einen Anteil an Doppelbindung am CN, was eine Erhöhung der entsprechenden Valenzfrequenz zur Folge hat. Für die Beteiligung der Struktur II spricht auch stark der ebene Aufbau des Moleküls. Ohne diesen Doppelbindungsbeitrag lägen die Valenzen des N-Atoms nicht in einer Ebene, sondern wären ähnlich wie im NH_3 angeordnet.



I *II*

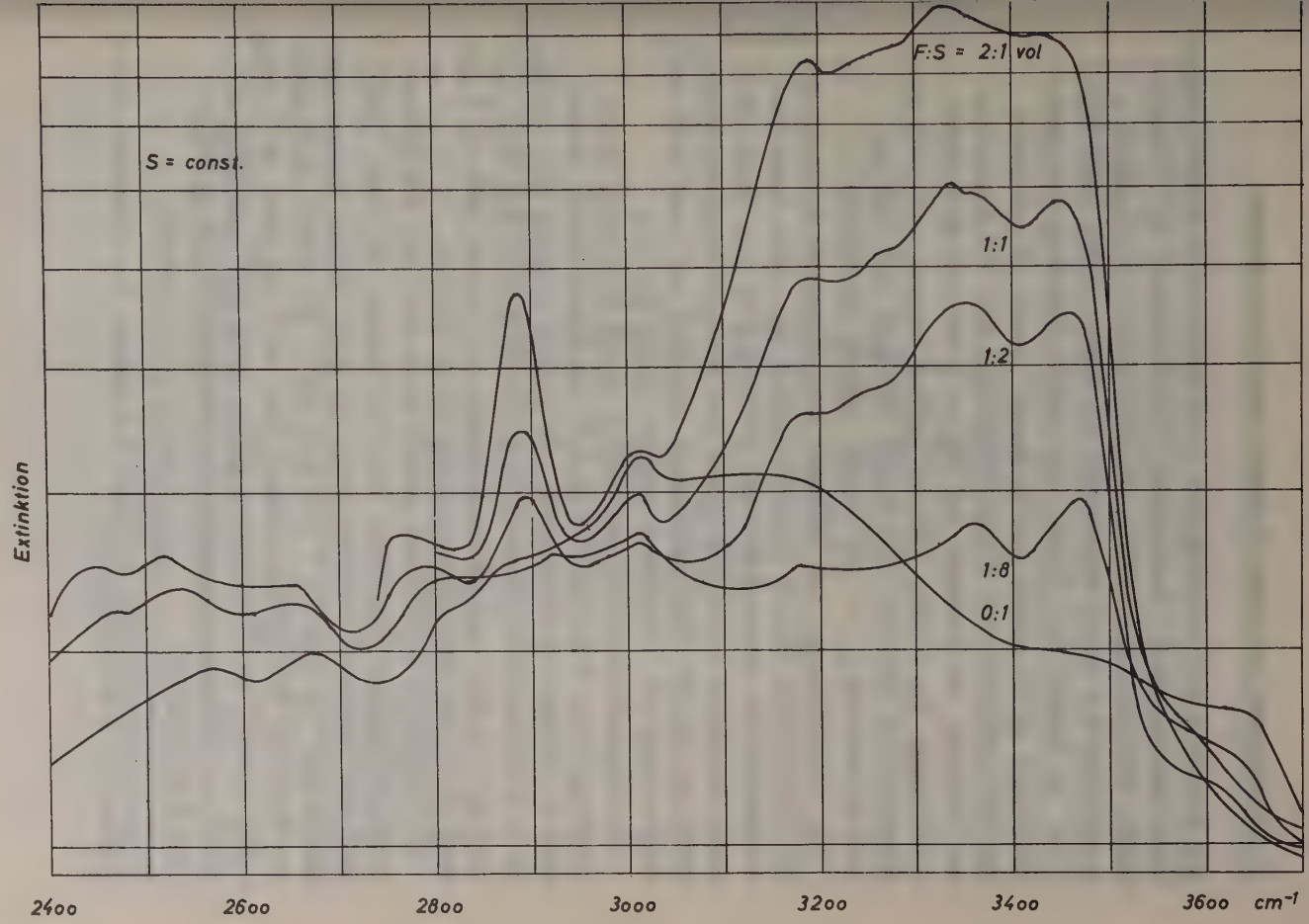


Abb.4 *IR-Spektren von Misch. zw. Formamid u. Dichloressigsäure*

IV. Mischungen zwischen Formamid und Carbonsäuren

Bei Mischung mit Carbonsäuren - im Ramaneffekt wurden untersucht Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, im IR Essigsäure, Propionsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure - zeigt sich bei allen Mischungen im wesentlichen dasselbe Bild. Im Ramaneffekt findet die größte Änderung des Amidspektrums an der Bande bei 1312 cm^{-1} statt. Diese rührt von der symmetrischen Valenzschwingung der OCN-Gruppe her und besteht, wie erwähnt, zu ca. 6o % aus der CN-Valenzschwingung. Sie erhöht sich bei allen Säuren, z.B. bei Essigsäure von 1312 cm^{-1} im reinen Formamid auf 1336 cm^{-1} beim Molenbruch γ_S = o,86 (siehe Abb.11 und Tab.5)[1].

Die Veränderungen der CO-Bande des Formamids sind nur bei den chlorierten Säuren zu untersuchen, da diese Bande bei Mischungen mit unhalogenierten Carbonsäuren von deren CO-Bande überdeckt wird. Sie nimmt bei den untersuchten Säuren etwas ab, so mit Chloressigsäure von 1689 cm^{-1} auf 1671 cm^{-1}, desgleichen mit Dichloressigsäure (Abb.5 und 6).

Die Formamid-CH-Valenzschwingung nimmt bei allen Säuremischungen zu. Dies läßt sich z.T. im Ramaneffekt, besser aber im Infraroten beobachten. So findet man bei Ameisensäure im R.effekt eine Verschiebung von 2886 cm^{-1} auf 2921 cm^{-1} (bei γ_S = o,68), bei Chloressigsäure im IR von 2885 cm^{-1} auf 2917 cm^{-1} (für Dichloressigsäure siehe Abb.4).

Die stärksten Änderungen machen sich aber bei den NH-Valenzschwingungen bemerkbar. Die vier Banden bei 319o, 3257, 3326 und 3389 cm^{-1} verschwinden. An ihrer Stelle treten zwei Banden auf, um 3355 cm^{-1} und 346o cm^{-1}. Die Werte im einzelnen sind bei Trichloressigsäure 3365 cm^{-1} und 346o cm^{-1} (bei $V_F:V_S$ = 1:7), bei Dichloressigsäure 3365 cm^{-1} und 3472 cm^{-1} (1:8) und bei Chloressigsäure ca. 3348 cm^{-1} und 3453 cm^{-1} (Abb.4 und Tab.6).

---

[1] In den Abbildungen bedeutet S = Säure, F = Formamid, P = Pyridin, d = Schichtdicke.

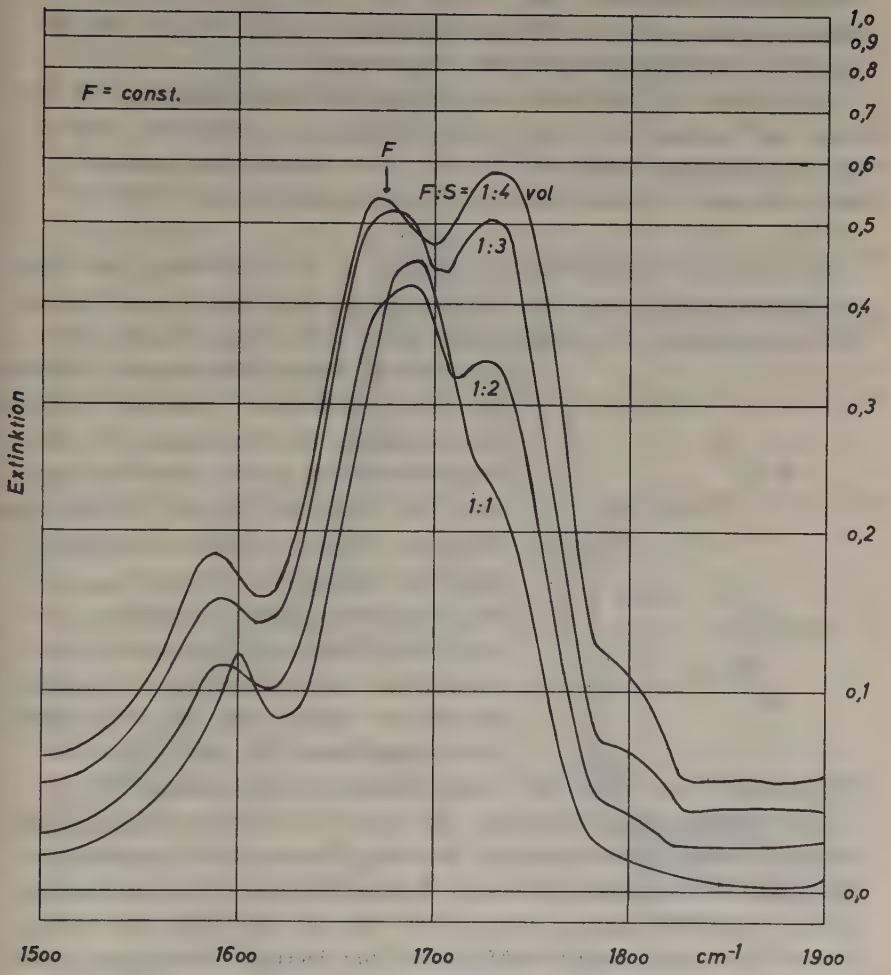
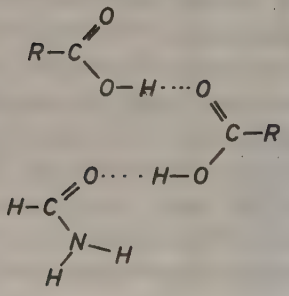


Abb.5 CO-Valenzbanden von Mischungen aus Formamid und Chloressigsäure

(Die Mischungen mit Essigsäure und Propionsäure wurden mit NaCl-Optik gemessen. Man findet hier das entsprechende Ergebnis, doch sind die Wellenzahlangaben hier wegen des geringeren Auflösungsvermögens ungenauer.)

Die ebene NH_2-Deformations-(Scheren-)schwingung im IR bei 1609 cm^{-1} nimmt bei allen Säuremischungen etwas ab, bei Chloressigsäure 1589 cm^{-1} (1:4), bei Dichloressigsäure auf 1590 cm^{-1} (1:8), bei Trichloressigsäure auf 1583 cm^{-1} (1:7).

Die letzten Veränderungen führen zu der Annahme, daß sich die Amidmoleküle mit der CO-Gruppe an das Ende einer Säurekette anlagern. Es treten dann mehr freie NH_2-Gruppen auf, die höhere Valenzfrequenzen liefern als die gebundenen, dagegen gibt es keine freien CO-Bindungen. Da die Amid-CO-Banden sogar etwas abnehmen, ist für das CO die Gruppierung $CO_{Amid}\cdots HO_{Säure}$ etwas günstiger als die Zusammenstellung $CO_{Amid}\cdot\cdot HN$. Außerdem findet offenbar noch eine Vergrößerung des Anteils der mesomeren Grenzstruktur II (siehe Seite 20) statt, was aus der kräftigen Erhöhung (25 cm^{-1}) der CN-Valenzbande bei 1300 cm^{-1} geschlossen werden kann.



Die Endstellung des Amids ist auch in Übereinstimmung mit energetischen Überlegungen. Bei der Wasserstoffbrückenbildung der Mischungen treten in Konkurrenz als Protonenakzeptoren die CO-Gruppen, sowohl der Säuren als auch des Amids. Dabei wird die Akzeptoraffinität der beiden CO-Gruppen etwa gleich sein. Bei den Protonendonatorgruppen OH und NH_2 ist dagegen die Donatorstärke des OH wesentlich größer als die des NH_2. Es sind also die CO-Gruppen ungefähr gleichberechtigt, während die CH-Gruppen bei der Assoziation gegenüber den NH_2-Gruppen begünstigt sind. Das hat zur Folge, daß

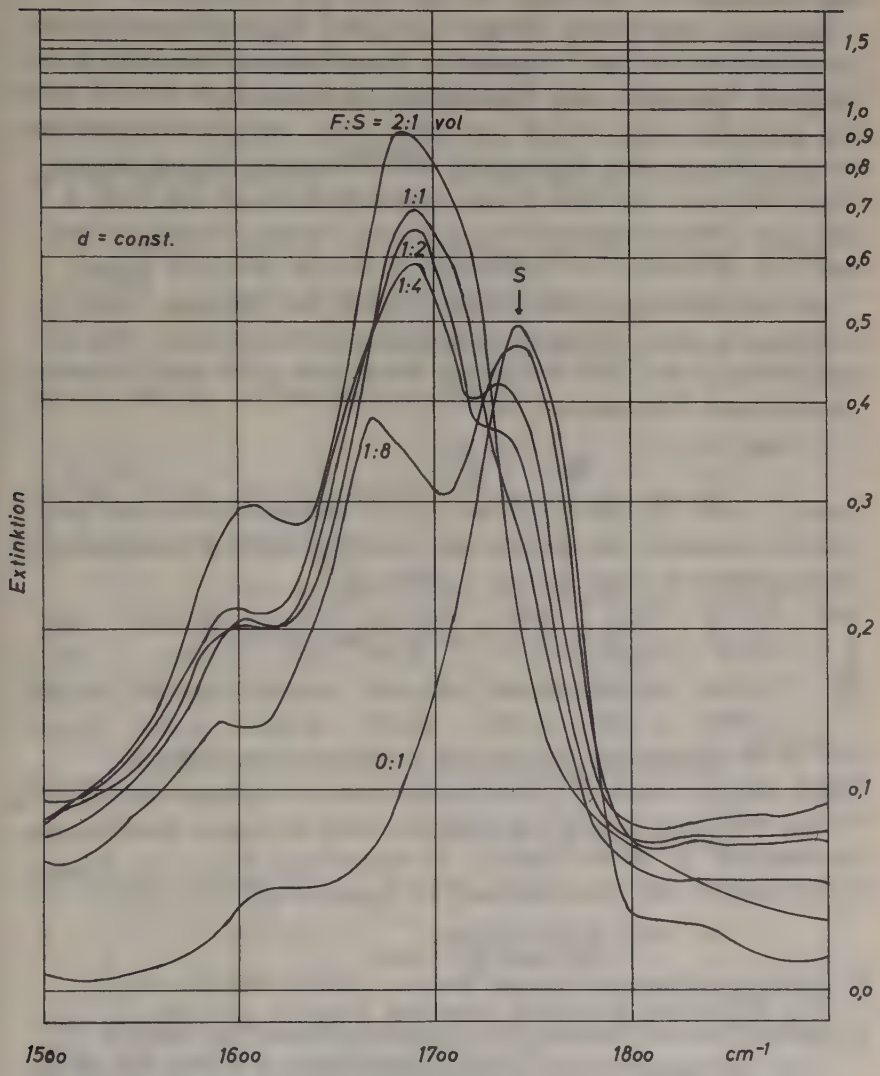


Abb.6 CO-Valenzbanden von Mischungen aus Formamid und Dichloressigsäure

sich die NH_2-Gruppen relativ häufiger an den Enden der Assoziatuonsketten befinden werden als die CH-Gruppen[1].

Die noch vorhandene Erniedrigung der NH_2-Valenzbanden um im Mittel ca. 5o cm^{-1} gegenüber benzolischen Lösungen ließe zunächst vermuten, die NH_2-Gruppen könnten noch über H-Brükken gebunden sein. Setzt man aber diese Wellenzahldifferenz in die Formeln von Lippincott und Schroeder (siehe unten Seite 38) ein, so erhält man einen NO-Abstand von 3,15 A und eine Brückenenergie von 1,6 kcal. Diese Zahlen zeigen, daß eine H-Brücke zur Erklärung nicht in Betracht kommt.

Als weitere Möglichkeit bietet sich die Annahme einer Erniedrigung durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels an. Für derartige Einflüsse gilt nach Kirkwood (siehe auch Kohlrausch (18))

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_o} = -C\,\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \qquad (Gl.5)$$

wobei C eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante bedeutet. So findet man z.B. bei HCl in verschiedenen Lösungsmitteln (Lm) mit ω_o = 2886 cm^{-1}

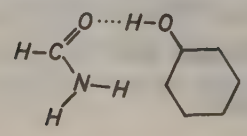
Lm	$SiCl_4$	PCl_3	$HCCl_3$	HCl fl.	C_2H_5Br	H_3CCOCl	SO_2
ε	2,5	4,2	7,o	8,85	14	2o	22,4
$\frac{\Delta\omega}{\omega_o}$	-o,oo9	-o,o2	-o,o21	-o,o3o	-o,o31	-o,o28	-o,o31
C	o,o36	o,o59	o,o52	o,o71	o,o69	o,o6o	o,o66

Die obige Beziehung (Gl.5) ist also leidlich erfüllt. Nimmt man sie auch für die NH_2-Valenzschwingungen als gültig an und bestimmt C aus der Verschiebung zwischen gasförmigem Zustand und in Benzollösung, so erhält man C = o,o8. Dieser Wert liefert als Verschiebung in H_3CCOOH mit ε = 6,15

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_o} = o,o8\,\frac{5,15}{13,3} = o,o3$$

---

1) Ein ähnliches Ergebnis erhalten Puranik und Ramiah, die geringe Mengen Formamid in Chloroform lösen und Phenol (im Volumenverhältnis 4:1 bis 1:2 Formamid:Phenol) hinzufügen. Sie erhalten dabei eine zweite CO-Valenzbande, die gegenüber der monomeren um ca. 2o Wellenzahlen erniedrigt ist. Sie deuten dies durch die Annahme einer Wasserstoffbrücke zwischen CO und OH. Gegenüber Formamid verhält sich Phenol als Säure.



Tab.5 *Ramanbanden der Propionsäure-Formamid-Mischungen*

$HCONH_2$	5:1 [1]	2,3:1	1:1	1:2	1:3,5	1:7,5	C_2H_5COOH [2]
		496?(o)	491 (2)	490 (1b)	491 (4)	484 (4b)	481 (3)
602 (4b)	604?(4)	600 (4b)	595 (2) 614 (2)	607 (4b)	604 (3)	603 (4)	605 (1)
	838 (2)	837 (5)	838 (5)	840 (6)	843 (12)	843 (2o)	845 (6)
		1002 (o)	1001 (1b)	1003 (1b)	1003 (3)	996 (4)	997 (3)
			1080 (1)	1077 (2)	1076 (6)	1077 (9)	1078 (5)
1095 (3)	1092 (8b)	1087 (6b)	1083 (4b)	1085 (4b)			
				1267 (ob)		1257 (2)	1257 (2)
1312 (5b)	1312 (9b)	1311 (7b)	1318 (3b)	1320 (3b)	1324 (2)	1327 (1b)	
1391 (1os)	1390 (18)	1389 (14)	1390 (7)	1388 (6)	1388 (7)	1388 (5)	
		1418 (1)	1427 (1)	1423 (2)	1422 (5)	1421 (8)	1420 (5)
		1469 (2)	1460 (2)	1460 (3)	1463 (5)	1463 (7)	1460 (4)
1594 (2b)	1597 (4b)	1592 (3b)		1591 (1b)	1595 (1b)	1597 (1b)	
							1651 (1ob)
1672 (3b)	1660 (7b)	1674 (5)	1670 (1)	1670 (2b)	1666 (3b)	1660 (5)	
				1728 (1b)	1725 (2b)	1731 (3b)	
2885 (6b)	2891 (13)	2890 (5)		2895 (5)	2894 (6)	2894 (8)	
		2909 (1)		2925 (6)	2923 (4)	2922 (8)	
	2946 (2)	2945 (4)	2947 (3)	2946 (1o)	2947 (2o)	2948 (18)	2944 (1o)
	2993 (1)	2983 (3)	2993 (2)	2985 (6)	2985 (8)	2985 (1o)	2986 (7b)

in Klammern die geschätzten Intensitäten; die Werte sind nur innerhalb einer Spalte vergleichbar. b = breit, s = scharf

[1] *Volumenverhältnis Formamid : Propionsäure*

[2] *Ramanspektrum nach Landolt-Börnstein (28)*

und daraus $\Delta\omega$ = 1o5 cm^{-1} oder ω = 3393 cm^{-1}. Gemessen wurde als Mittelwert von symmetrischer und antisymmetrischer Bande ω = 34o8 cm^{-1}.

Die gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert ist natürlich zufällig, da C nur aus einer Messung bestimmt wurde und, wie oben sichtbar, mit großen Unsicherheiten behaftet ist. Ob als weitere Ursache einer Erniedrigung noch eine Schwächung der NH_2-Bindung durch die positive Aufladung des Stickstoffatoms infolge der verstätkten Mesomerie in Frage kommt, läßt sich nicht mehr entscheiden.

Nicht beobachtet wurde bei Mischungen mit Carbonsäuren eine Addition von Protonen am Stickstoff oder die Bildung einer NH_3^+-Gruppe. Dies müsste einmal, wegen der Unmöglichkeit einer Hybridisierung, eine Erniedrigung der CN-Bindungskonstanten zur Folge haben, was im Gegensatz zum Experiment steht. Außerdem muß bei einer derartigen Struktur die CO-Gruppe entassoziiert werden. Die CO-Frequenz muß erhöht und die Bande sehr scharf werden, was ebenfalls den Befunden nicht entspricht. Die Bildung einer NH_3^+-Gruppe müsste sich daneben noch durch das Auftreten entsprechender NH-Valenzbanden bemerkbar machen, die bei 3o5o cm^{-1} liegen. So wurde im Ramaneffekt gefunden (Kohlrausch (18)): Bei Hydroxylamin $HONH_2$ liegen die NH-Valenzbanden bei 3257 cm^{-1} und 33o6 cm^{-1}, beim Hydrochlorid $HON^+H_3Cl^-$ bei 3oo5 cm^{-1} und 3o45 cm^{-1}. Auch im IR-Spektrum findet man NH_3^+-Valenzschwingungen bei 3o3o cm^{-1} - 313o cm^{-1}. Es zeigte aber keine unserer Mischungen eine neue Bande in diesem Bereich.

Nicht beobachtbar ist bei unseren Mischungen eine geringe Ionisierung der Cerbonsäuren, was sich durch Auftreten je einer Bande zwischen 13oo und 14oo cm^{-1} und 155o und 161o cm^{-1} bemerkbar machen würde. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Dawson und Griffith (19), die die Dissoziation von Carbonsäuren in Formamid untersuchten. Sie fanden bei ihrer größten Verdünnung von Essigsäure in Formamid von o,o329 molal einen Dissoziationsgrad von o,196,

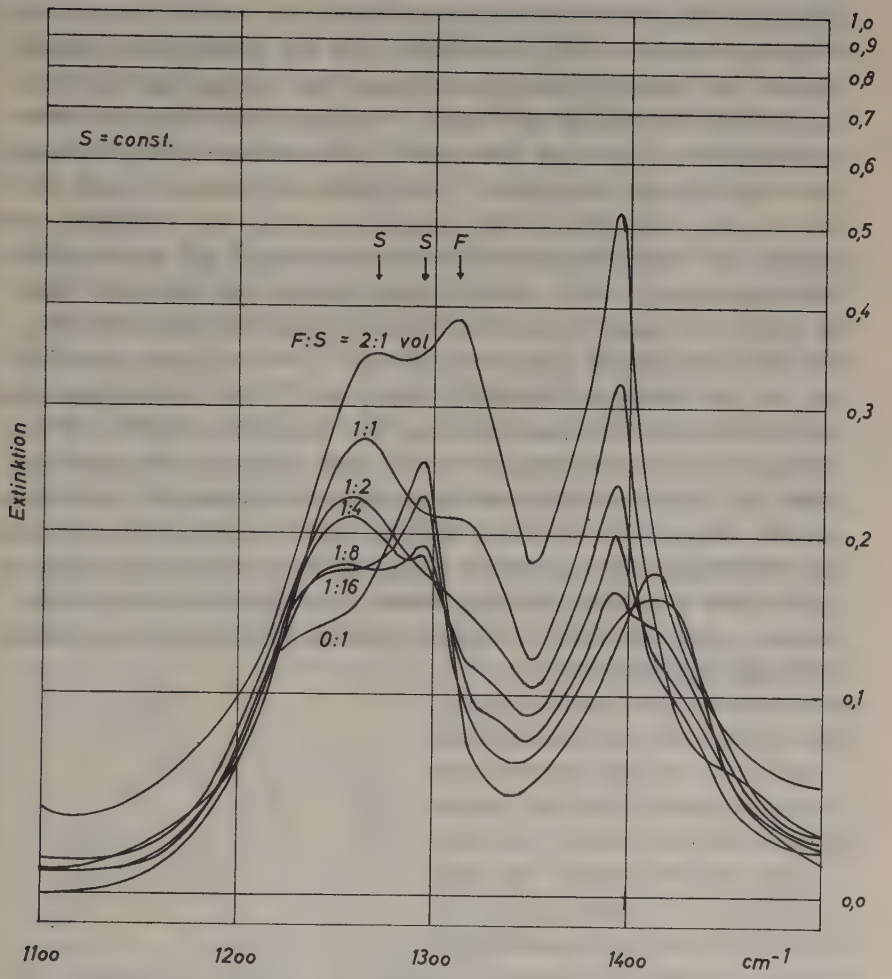


Abb. 7 *IR-Spektrum von Mischungen aus Formamid und Essigsäure*

während unsere größte Verdünnung (Formamid:Essigsäure = 8:1 vol) ungefähr 2 molal ist. Gegenüber der vorhandenen Formamidmenge ist dieser Anteil noch ca. 1 %, was nicht mehr zu beobachten ist.

An den Säuren tritt, besonders gut bei Dichloressigsäure (Abb.4) zu sehen, eine Erniedrigung der Intensität der OH-Valenzbande bei 33oo cm^{-1} ein. Verstärkt wird dagegen der Absorptionsbereich bei 25oo cm^{-1}, der ebenfalls von OH-Valenzschwingungen herrührt. (Die Spektren in Abb.4 sind so gezeichnet, daß $[HCl_2CCOOH]$ konstant ist.) Die CO-Bande wird, ebenso wie beim Formamid, etwas erniedrigt. Die auffallendste Veränderung tritt aber in der Gegend von 125o cm^{-1} auf. Es liegt bei 128o - 129o cm^{-1} eine Bande der Carbonsäuren, die der Essigsäure z.B. bei 1287 cm^{-1}. Die nächste Amidbande ist die CN-Valenzbande bei 13o9 cm^{-1}. Bei Mischungen dieser Substanzen verschwindet nun die Bande bei 1287 cm^{-1} der Essigsäure. An ihre Stelle tritt eine äußerst intensive bei 126o cm^{-1}, die relativ zur vorhandenen Säuremenge bei zunehmendem Amidgehalt zunimmt. (Abb.7 Die Extinktion ist in dieser Abbildung auf konstante Menge Säure bezogen.) Da eine gesicherte Zuordnung dieser Bande zu einer Säureschwingung bisher nicht existiert, lassen sich daraus allerdings keine Schlüsse ziehen.

V. Mischungen von Formamid mit Pyridin

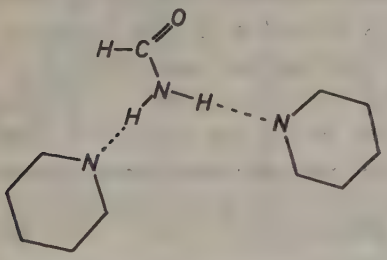
NH_2-Schwingungen: Bei den NH_2-Valenzbanden tritt bei Mischung mit Pyridin ein wesentlich anderes Bild auf als mit Säuren. Die Banden bei 3257 cm^{-1} und 3389 cm^{-1} verschwinden, es bleiben als antisymmetrische und symmetrische Valenzbanden die bei 3190 cm^{-1} und bei 3326 cm^{-1} mit nur wenig geänderten Frequenzen: Die Bande bei 3190 cm^{-1} nimmt auf 3140 cm^{-1} ab, die bei 3326 cm^{-1} etwas, auf ca. 3350 cm^{-1} zu (Abb.8).

Die ebene NH_2-Deformationsschwingung bei 1600 cm^{-1} ist infolge Überlappung durch Pyridinbanden nicht zu untersuchen.

Die Amid-CH-Valenzschwingung (Abb.8) nimmt um 39 cm^{-1}, von 2885 cm^{-1} auf 2846 cm^{-1} ab; aber ebenso die ebene CH-Deformationsbande von 1395 cm^{-1} auf 1386 cm^{-1} (ohne Abb.).

Die CO-Bande erscheint bei geringen Amidkonzentrationen (kleiner als 10 Mol%) bei 1705 cm^{-1}, hat im Gegensatz zum flüssigen Formamid ein symmetrisches Aussehen und ist sehr scharf. Erst bei höheren Konzentrationen (größer als 20 Mol%) verbreitert sie sich nach kleineren Wellenzahlen zu.

Die Amid-CN-Schwingung nimmt in ihrer Frequenz ab, und zwar um ca. 20 cm^{-1}, von 1309 cm^{-1} auf 1290 cm^{-1}.



Bei Mischungen mit Pyridin tritt also an den untersuchten Amidbanden das Umgekehrte auf wie bei den Säuren. Die Abnahme der ν(NH)-Schwingungen und die Zunahme der Wellenzahl und das Schärferwerden der CO-Bande lassen auf eine Wechselwirkung des Pyridins an der NH_2-Gruppe schließen. Es werden sich also Komplexe nebenstehender Art bilden.

Von den Banden des Pyridins verschwindet eine verhältnismäßig rasch und zwar eine gemischte ν(CC)- und δ(CH)-

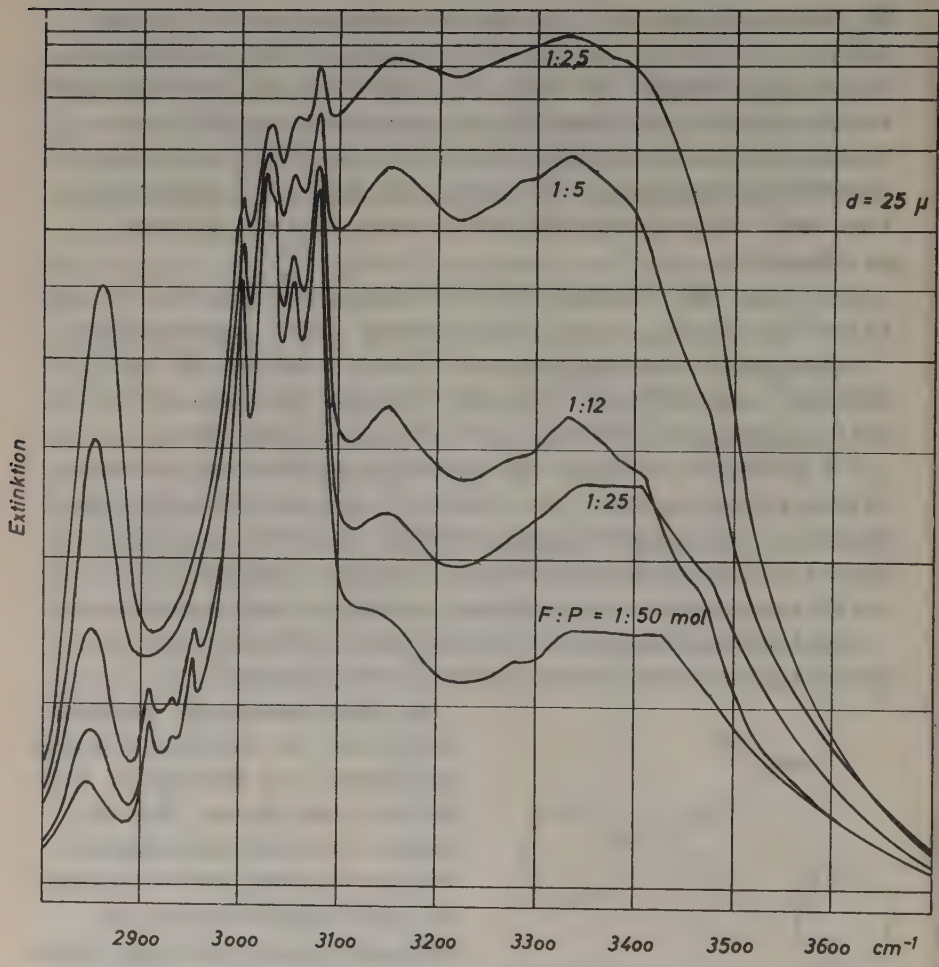


Abb.8 CH- und NH-Valenzbanden bei Mischungen von Formamid und Pyridin

Schwingung bei 1581 cm^{-1}. Die Schwingungsform dieser Bande ist nach Wachsmann (2o) in Abb.9 gezeichnet. An ihrer Stelle erscheint eine neue Bande bei 1587 cm^{-1}.

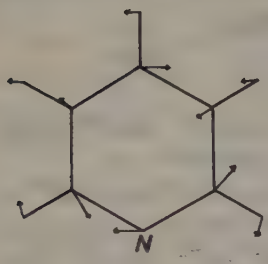


Abb.9

Schwingungsform ω_{17} der Pyridinbande 1581 cm^{-1}

Betrachtet man die Intensität der unveränderten und der neuen Pyridinbande bei 1581 cm^{-1} bzw. 1587 cm^{-1}, so findet man, daß sie bei einem Mischungsverhältnis von Pyridin zu Formamid = 2:1 (molar) ungefähr gleich sind.

Stellt man Berechnungen an, die dieses Ergebnis liefern, so enthalten diese zwei Parameter: die relative Energie der Brücken NH···N und NH···O und die Zahl der Protonenakzeptorstellen pro CO-Gruppe. Die Energieen lassen sich aus den Formeln von Lippincott und Schroeder (siehe unten p.37 f) aus der Verschiebung der NH-Valenzbanden entnehmen. Es zeigt sich, daß sie in beiden Fällen etwa gleich sind. Zur Bestimmung der Zahl der Protonenakzeptorstellen u pro CO läßt sich nun folgender Ansatz machen. Es seien N_1 Moleküle Formamid und N_2 Moleküle Pyridin gemischt. Die Zahl der Protonendonatoren beträgt $2N_1$ (NH-Gruppen), die der Akzeptoren $uN_1 + N_2$. Da die Energie beider Brücken dieselbe ist, hängt der Bruchteil der am CO oder N assoziierten Formamid- bzw. Pyridinmoleküle nur von deren Anzahl ab. Für den Bruchteil s der assoziierten Akzeptorstellen gilt dann

$$s(uN_1 + N_2) = 2N_1 \qquad \text{(Gl.6)}$$

oder

$$s = \frac{2N_1}{uN_1 + N_2} \qquad \text{(Gl.7)}$$

Nun soll aber bei dem untersuchten Mischungsverhältnis die Zahl der assoziierten und der nicht assoziierten Pyridinmoleküle gleich sein, s ist also gleich 1/2

und damit $uN_1 + N_2 = 4N_1$ (Gl.8)

oder $u = 4 - \frac{N_2}{N_1}$ (Gl.9)

Experimentell wurde aber die Gleichheit der Banden des unassoziierten und des assoziierten Pyridins bei einem Mischungsverhältnis $N_2/N_1 = 2/1$ gefunden.
Damit ergibt sich

$$u = 2$$

Man erhält also auch hier, wie oben p.15, daß Formamid am CO zwei Zentren für Protonenaufnahme besitzt.

Voraussetzung dieser Diskussion ist natürlich, daß die molekulare Extinktion der ursprünglichen Pyridinbande bei 1581 cm^{-1} und die der verschobenen bei 1587 cm^{-1} gleich sind

VI. Lösungen von Salzen in Formamid

Es treten im NH-Valenzschwingungsbereich, wie bei den Säuren, zwei Banden bei höherer Frequenz auf. Die Werte seien hier aufgeführt

Salz	Konzentration	neue Banden bei	
$NaNO_3$	o,2 gr/cm^3	333o cm^{-1}	3423 cm^{-1}
KBr	o,17	3312	3384
NaBr	o,37	332o	3392
RbCl	gesättigt	3318	34o1
LiCl	o,17	3311	3399

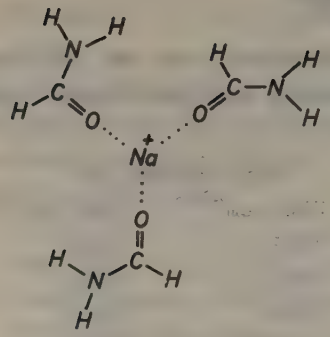
Infolge der geringen Löslichkeit sind die beobachteten Effekte nur klein. Am besten sind sie noch bei $NaNO_3$ zu sehen. In keinem Fall ist aber eine merkliche Veränderung der CN-Bindung zu bemerken. Auch die CH-Valenzbande zeigt keine Änderung.

Das Nitrat, das als einziges der Anionen Eigenschwingungen besitzt, hat seine Banden an der gewohnten Stelle bei 828 cm^{-1} und 1355 cm^{-1}.

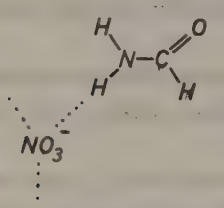
Diese Messungen wurden, bis auf die mit $NaNO_3$, mit NaCl-Optik ausgeführt. Die Ergebnisse sind also durchwegs mit einem mittleren Fehler von $\pm$ lo cm^{-1} behaftet.

Kahovec und Wassmuth (5) untersuchten im Ramaneffekt ebenfalls Salzlösungen in Formamid. Sie fanden aber, da sie NH-Valenzbanden nicht untersuchen konnten und die Löslichkeit ihrer Salze ebenfalls gering war, kaum Änderungen am Formamid. Dagegen konnten Dawson und Griffith (19), die Leitfähigkeitsmessungen an Sakzlösungen von Formamid durchführten, auf eine starke Dissoziation der Salze schließen.

Aus der Erhöhung der NH_2-Valenzfrequenzen kann man entnehmen, daß wie bei den Säuren die NH_2-Gruppen entassoziiert werden. Es bilden sich also untenstehende Komplexe mit freien NH_2-, aber gebundenen CO-Gruppen:



Die CO-Bande wird einen Wert zwischen dem des monomeren und dem des assoziierten Formamids einnehmen. Eine Veränderung der CO-Bande ist dann nicht zu beobachten. Es werden sich aber aus elektrostatischen Gründen die Formamidmoleküle mit dem negativen Sauerstoff den Kationen, mit dem positiven Wasserstoff am Stickstoff aber den Anionen zuwenden. Es wird also eine Solvathülle am Kation gebildet, während keine Anzeichen auf einen ähnlichen Effekt an den Anionen deuten. Es könnte sich entsprechend nebebstehender Komplex bilden.



Für die Dipol-Ion-Wechselwirkung ist am Kation die CO-Gruppe wesentlich, für die am Anion aber die NH_2-Gruppe. Es ist nun das Dipolmoment μ des CO wesentlich größer als das der NH_2-Gruppe (2,8 D gegenüber 1,3 D). Der Unterschied zwischen diesen Gruppen wird noch vergrößert, da für die mittlere potenzielle Energie gilt (siehe z.B. Kortüm (21) p.85)

$$U = - \frac{e_0 \mu}{r^2} \qquad \text{(Gl.1o)}$$

Es geht also außer dem Dipolmoment noch der Ion-Dipol-Abstand ein. Es sind aber die Ionenradien aller untersuchten Anionen größer als die der Kationen (Li^+ o,68, Na^+ o,98, K^+ 1,33, Rb^+ 1,48 A gegen Cl^- 1,81, Br^- 1,96 A).

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich auch an Salzlösungen in Wasser, wo ebenfalls das Kation stärker hydratisiert ist als das Anion.

VII. Energie und Abstand in Wasserstoffbrücken

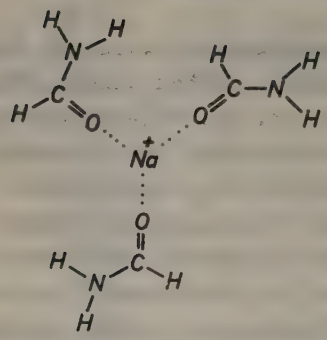
Von mehreren Autoren wurden Gesetzmäßigkeiten zwischen den Verschiebungen von XH-Valenzfrequenzen und den Bindungslängen bei Wasserstoffbrücken aufgestellt. Bei NH_2-Brücken werden von diesen Autoren für ihre Berechnungen die Mittelwerte der antisymmetrischen und symmetrischen NH_2-Valenzbanden herangezogen. Voraussetzung für die Richtigkeit der Ergebnisse ist, daß beide H-Atome Brücken eingehen. Berechnet man dann aus diesen Daten die Energieen der XH-Brücken, so erhält man bei den NH_2-Brücken die Energie pro Brücke, nicht pro Molekül.

Nach Pimentel und Sederholm (27) besteht zwischen dem Abstand R(NO) der NH··O-Brücke und den Wellenlängenänderungen eine lineare Beziehung der Form

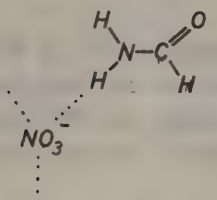
$$\Delta\nu = 0{,}548 \cdot 10^3 (3{,}21 - R) \quad (cm^{-1}) \qquad \text{(Gl.11)}$$

Setzt man als Werte für das monomere Formamid die in CCl_4 gefundenen (3516 cm^{-1} und 3397 cm^{-1}) und für die des assoziierten 3326 cm^{-1} und 3190 cm^{-1}, so beträgt die Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu$ = 199 cm^{-1}. Für den Abstand R erhält man damit R = 2,85 Å.

Der experimentell gefundene Wert beträgt aber nach (27) 2,91 A. Setzt man nun andererseits den gefundenen NO-Abstand in Gleichung 11 ein, so beträgt die Wellenzahlverschiebung 164 cm^{-1}. Mit dem Mittelwert der assoziierten Banden gleich 3258 cm^{-1} erhält man dann als Mittelwert für die monomeren ν = 3422 cm^{-1}. Betrachtet man, wie oben geschehen, einen Teil der Wellenzahlverschiebung in der Flüssigkeit als von Dipol-Dipol- bzw. Dipol-Induktions-Wechselwirkung herrührend, so kann man den Wert der NH_2-Valenzbanden in den Carbonsäuren, wo Formamid nicht am NH_2 assoziiert ist, als geeigneten Näherungswert für das "Monomere" in der Flüssigkeit einsetzen. Man erhält dann als Mittelwert ν = 3419 cm^{-1}, als äußerst befriedigendes Ergebnis.



Die CO-Bande wird einen Wert zwischen dem des monomeren und dem des assoziierten Formamids einnehmen. Eine Veränderung der CO-Bande ist dann nicht zu beobachten. Es werden sich aber aus elektrostatischen Gründen die Formamidmoleküle mit dem negativen Sauerstoff den Kationen, mit dem positiven Wasserstoff am Stickstoff aber den Anionen zuwenden. Es wird also eine Solvathülle am Kation gebildet, während keine Anzeichen auf einen ähnlichen Effekt an den Anionen deuten. Es könnte sich entsprechend nebebstehender Komplex bilden.



Für die Dipol-Ion-Wechselwirkung ist am Kation die CO-Gruppe wesentlich, für die am Anion aber die NH_2-Gruppe. Es ist nun das Dipolmoment μ des CO wesentlich größer als das der NH_2-Gruppe (2,8 D gegenüber 1,3 D). Der Unterschied zwischen diesen Gruppen wird noch vergrößert, da für die mittlere potenzielle Energie gilt (siehe z.B. Kortüm (21) p.85)

$$U = - \frac{e_0 \mu}{r^2} \qquad (Gl.1o)$$

Es geht also außer dem Dipolmoment noch der Ion-Dipol-Abstand ein. Es sind aber die Ionenradien aller untersuchten Anionen größer als die der Kationen (Li^+ o,68, Na^+ o,98, K^+ 1,33, Rb^+ 1,48 Å gegen Cl^- 1,81, Br^- 1,96 Å).

Ein ähnlicher Effekt zeigt sich auch an Salzlösungen in Wasser, wo ebenfalls das Kation stärker hydratisiert ist als das Anion.

zahlverschiebung anzubringen. Da diese Wechselwirkungen wie die Wasserstoffbrücken eine Stabilisierung des Systems bewirken, wird der Fehler, besonders bei den Energieen, nicht sehr ins Gewicht fallen.

Man erhält so

	ν_{ass}	R	E
fl. Formamid	3258 cm^{-1}	2,95 Å	-2,6 kcal
mit Säuren	3419	(3,2	-1,6)
mit Pyridin	3245	2,98	-2,8

VIII. Diskussion der Ergebnisse

Faßt man alle Ergebnisse zusammen, so gelangt man zu folgendem Bild:

Im gasförmigen Zustand befindet sich das Molekül ganz in der Struktur I (siehe Seite 2o). Die NH_2-Gruppe liegt nicht in der OCN-Ebene, sondern die H-Atome liegen symmetrisch zu dieser Ebene über und unter ihr. Die Struktur am Stickstoff entspricht also einem monosubstituierten Ammoniak. Es findet keine Hybridisierung zwischen der CO-Doppelbindung und der CN-Einfachbindung statt[1]. Die entsprechenden Wellenzahlen liegen nach Davies (6) bei 1734 cm^{-1} und 1255 cm^{-1}. Der Wert für die CN-Frequenz fällt dabei etwas aus dem Bereich, der für Amine angegeben wird (1o2o - 122o cm^{-1}). Diese geringe Erhöhung mag durch den CO-Dipol verursacht sein, der nach Bates und Hobbs (22) ein positives Potential am Stickstoff aufbaut.[2] Bei Lösung in unpolaren Lösungsmitteln tritt eine geringe Annäherung der Frequenzen ein (νCO = 1717 cm^{-1}, νCN = 128o cm^{-1}).[3] Da das Molekül in allen Lösungsmitteln bereits eingeebnet ist, darf man annehmen, daß die Struktur II nun bereits eine, wenn auch kleine, Rolle spielt. Daß der Einfluß der polaren Resonanzstruktur II nicht groß ist,

---

1) Die freie Drehbarkeit um die CN-Achse wird durch die elektrostatische Anziehung der Wasserstoffatome durch den Sauerstoff behindert.

2) Man berechnete bisher stets aus den CN-Valenzschwingungen bzw. Abständen eine "Bindungsordnung" für die CN-Bindung. Für die Bindungsordnung 1 nahm man stets einen Abstand von 1,47 A und damit eine Valenzfrequenz von ca. 1o5o cm^{-1} an. Für Amide ergab sich dann mit CN = 1,32 A eine Doppelbindungsgröße von ca. 4o %. Da es sich aber zeigt, daß die Bindungsordnung 1 bei Amiden bei einer Valenzfrequenz von ca. 125o cm^{-1} verwirklicht ist, sind die Werte um 4o % natürlich viel zu groß.

3) In Abb.11 sind die im Ramaneffekt gefundenen Verschiebungen eingezeichnet, die Veränderungen von Formamidbanden im IR sind in Tab.6 zusammengefaßt.

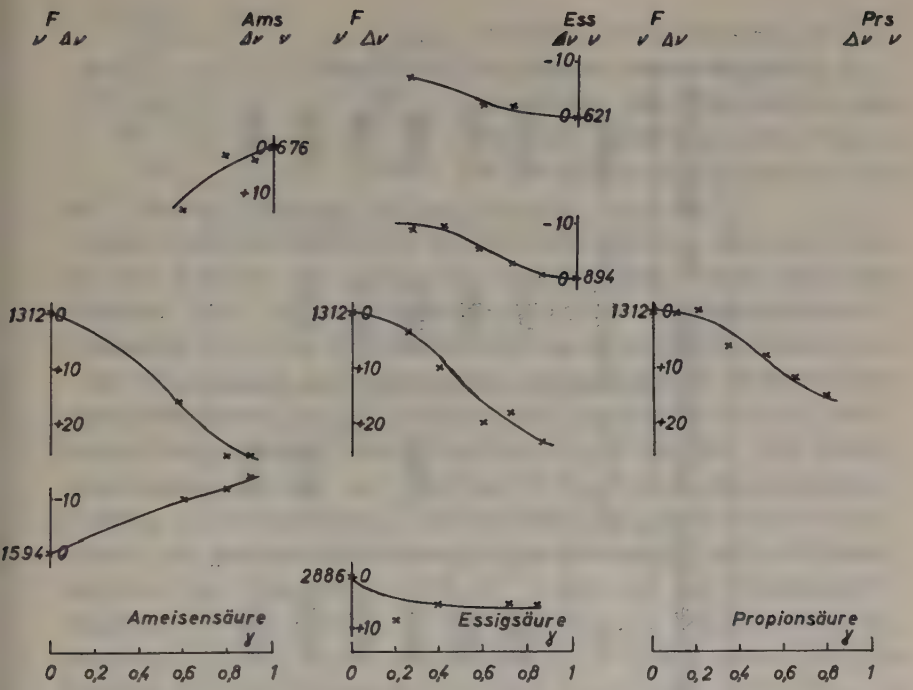


Abb.11 *Wellenzahländerungen bei Mischungen von Formamid mit Carbonsäuren*

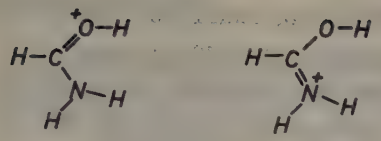
schließen Bates und Hobbs (22) aus Dipolmomentmessungen. Sie finden das Dipolmoment in Benzol zu 3,37 D. Im Gaszustand beträgt das Moment nach Stuart (23) 3,22 D.

Im flüssigen Zustand werden NH···OC-Brücken gebildet. Dabei wird die Kraftkonstante der CO-Bindung erniedrigt und die Struktur II weiter begünstigt: ν(CO) = 1685 cm^{-1}, ν(CN) = 13o9 cm^{-1}.

Löst man nun Säuren in Formamid, so werden die NH···OC-Brücken wegen geringerer Energie gegenüber den OH···OC-Brükken gelöst und die CO-Gruppe des Amids bildet mit den OH-

Tab.6 *Übersicht über die Wellenzahländerungen bei Mischungen von Formamid*

Zuordnung	C_6H_6	C_5H_5N	fl	CH_3COOH	$CH_2ClCOOH$	$NaNO_3$
ν NH_2 as	3516	3360	3320		3453	3423
ν NH_2 s	3397	3147	3190		3384	3330
ν CH		2846	2884	2896	2917	2884
ν CO	1717	1705	1689		1671	1689
δ NH_2	1590 ?		1609	1604	1589	1609
ν CN	1280	1290	1309	1336		1309



Ia *Ib*

den beiden Strukturen Ia und Ib statt, wobei Struktur Ib gegenüber der Flüssigkeit noch weiter begünstigt ist. Die ν(CO)-Bande fällt auf ca. 1670 cm^{-1}, die ν(CN)-Bande steigt bis über 1335 cm^{-1}.

Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Huisgen und Brade (24) und Huisgen, Brade, Walz und Gloggler (25), die aus Messungen der Basizitätskonstanten ebenfalls auf eine Protonaddition am Sauerstoff schließen.

Bei Mischungen mit Substanzen, die gegenüber Formamid basisch reagieren, zeigt sich nun ein anderes Bild. Die CO-Gruppe wird monomer, ihre Kraftkonstante erhöht, die CO-Valenzfrequenz steigt auf 1705 cm^{-1}. Es bleibt eine Hybridisierung der Strukturen I und II bestehen, doch ist sie geringer als in der Flüssigkeit. Die CN-Bande liegt zwischen dem Wert des Monomeren (1255 cm^{-1}) und dem der Flüssigkeit (1309 cm^{-1}) bei 1290 cm^{-1}. Die Erkenntnis, daß die Resonanz geringer ist als in der Flüssigkeit, läßt auf einen starken Einfluß der CO-Bindung auf die Hybridisierung schließen, und zwar derart, daß bei kräftigerer CO-Bindung die Hybridisierungstendenz abnimmt. Ohne diesen Effekt sollte die CN-Bindungsfrequenz gegenüber der Flüssigkeit abnehmen, wie es z.B. auch bei Anilin-Pyridinmischungen beobachtet wird (siehe Abb.10). Anilin ist ebenso wie Formamid gegenüber Pyridin als Protonendonator zu betrachten. Man findet nun bei diesen Mischungen eine Erhöhung der Anilin-CN-Frequenz von 1277 cm^{-1} bei der reinen Flüssigkeit auf 1287 cm^{-1}.

Auffallend ist ganz allgemien der Gang der CN- und CO-Valenzfrequenzen relativ zueinander. Es bewegen sich diese beiden Frequenzen stets in entgegengesetzter Richtung:

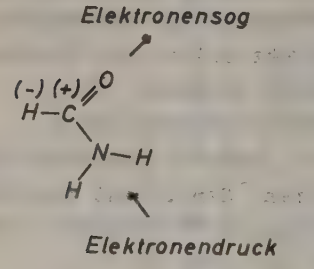
gasf	CCl_4	Pyridin	fl	Säuren	
1734	1717	1705	1689	1670	cm^{-1}
1255	1280	1290	1309	1335	cm^{-1}

Man könnte aus diesem Gang zunächst auf eine rein mechani-

sche Resonanz der CO- und CN-Schwingung schließen, wobei allein die von außen erfolgende Änderung der CO-Bindung eine Verbesserung bzw. Verschlechterung der Resonanz hervorrufen könnte. Daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich aus den Berechnungen von Suzuki, der fand, daß im flüssigen Zustand an der "CN-Valenzschwingung" die CO-Schwingung nur zu ca. 1 % beteiligt ist. Eine Änderung dieser Größe kann also auf die CN-Bande keinen Einfluß haben.

An der CH-Valenzschwingung des Formamids beobachtet man bei Säuremischungen eine Zunahme der Wellenzahl, und zwar von 2884 cm^{-1} im fl. Zustand auf 2896 cm^{-1} in Essigsäure, 2894 cm^{-1} in Propionsäure und 2917 cm^{-1} in Dichloressigsäure. Bei Pyridinmischungen dagegen wird die Wellenzahl dieser Schwingung sehr kräftig erniedrigt (von 2884 cm^{-1} auf 2846 cm^{-1}). Die Frequenz des monomeren ist in Benzollösung infolge der Überlappung durch die CH-Aromatenschwingungen nicht aufzufinden.

Das Ergebnis wird verständlich, wenn man sich das H-Atom gegenüber dem C-Atom elektronegativer denkt. Geht nun die CO-Gruppe eine H-Brücke ein, so werden Elektronen abgezogen, es entsteht ein "Elektronensog". Das C-Atom wird also stärker positiv, seine Elektronegativität erhöht. Um eine Verstärkung der CH-Bindung zu erhalten, ist es nun Voraussetzung, daß entgegen der üblichen Annahme die Elektronegativität des Wasserstoffs in dieser Konfiguration größer ist als die des Kohlenstoffs. Bei Brücken am NH findet entsprechend ein Elektronendruck statt. Das C-Atom wird negativer, das Potential der CH-Bindung geringer, was eine Abnahme der CH-Valenzfrequenz zur Folge hat.



Zusammenfassung

Aus spektroskopischen Untersuchungen der Assoziation des Formamids läßt sich entnehmen

1. Die Eigenassoziation geht über NH···OC-Wasserstoffbrücken.
2. Die NH-Gruppe ist ein schwächerer Protonendonator als die OH-Gruppe, was bei Mischung von Carbonsäuren mit Formamid ein Aufbrechen der NH···OC-Brücken und eine Entassoziierung an den NH_2-Gruppen zur Folge hat.
3. Eine Protonaddition am NH_2 findet nicht statt.
4. Bei Mischung von Formamid mit Pyridin findet eine Entassoziierung an der CO-Gruppe und eine Bildung von NH···N-Brücken statt. Die Energie dieser Brücken ist etwa gleich der der NH···OC-Brücken.
5. Bei Lösung von Salzen anorganischer Säuren tritt, ähnlich wie bei Wasser, aber in wesentlich schwächerem Ausmaße, eine Solvatation auf, die an den Kationen wesentlich stärker ausgeprägt ist als an den Anionen.

Literatur

(1) J.C. Evans — J.ch.Phys. 22 1228 (1954)

(2) I. Suzuki — Bull.chem.Soc.Japan 33 1359 (196o)

(3) G.P. Puranik, K.V. Ramiah — J.Mol.Spectroscopy 3 486 (1959)

(4) A.L. Sunder Rao — J.Ind.chem.Soc. 18 337 (1941)

(5) L. Kahovec, H. Wassmuth — Z.phys.Chem.B 48 7o (1941)

(6) V. v.Keussler, G. Rossmy — Z.Elch. 6o 136 (1956)

(7) L.J. Bellamy, P.E. Rogasch — Proc.Roy.Soc.A 257 98 (196o)

(8) H. Zimmermann — Habilitationsschrift, München (1961)

(9) E. Steger, K. Lunkwitz — Naturw. 48 522 (1961)

(1o) E. Steger, K. Stoppkerka — Naturw. 48 523 (1961)

(11) E. Lippincott — J.ch.Phys. 21 2o7o (1953)

(12) E. Lippincott, R. Schroeder — J.ch.Phys. 23 1131 (1955)

(13) E. Lippincott, R. Schroeder — J.ch.Phys. 23 1o99 (1955)

(14) R. Schroeder, E. Lippincott — Jpphys.Chem. 61 921 (1957)

(15) W. Finkelnburg — Einf. in die Atomphysik 3.Aufl. 216 ff (1954)

(16) M. Davies, J.C. Evans — J.ch.Phys. 2o 342 (1952)

(17) L.J. Bellamy — Ultrarutspektrum und chem. Konstitution, Steinkopf, Darmstadt, (1955)

(18) K.W.F. Kohlrausch — Hand- und Jahrbuch der chem. Physik Bd.9/VI Ramanspektren

(19) D.R. Dawson, E.J. Griffith — J.phys.Chem. 56 281 (1952)

(2o) E. Wachsmann, E.W. Schmid — Z.phys.Chem.N.F. 27 145 (1961)

(21) G. Kortüm — Lehrbuch der El.chem., Verlag Chemie, Weinheim, 2.Aufl. (1957)

(22) W.W. Bates, M.E. Hobbs J.Am.chem.Soc. 73 2151 (1951)
(23) H.A. Stuart Die Physik der Hochpolymeren I Das freie Molekül, Springer p.49 (1952)
(24) R. Huisgen, H. Brade Chem. Ber. 9o 1432 (1957)
(25) R. Huisgen, H. Brade, H. Walz, I. Gloggler Chem.Ber. 9o 1437 (1957)
(26) G. Zundel Dissertation, München (196o)
(27) G.C. Pimentel, Ch.H. Sederholm J.ch.Phys. 24 639 (1956)
(28) Landolt-Börnstein Physikalisch-chemische Tabellen 5.Aufl.
(29) A. Dadieu, K.W.F. Kohlrausch Phys.Z. 138 653 (1929)
(3o) A. Dadieu, K.W.F. Kohlrausch Sitz.ber.Akad.Wiss. Wien 134 459 (193o)
(31) A. Dadieu, K.W.F. Kohlrausch Monatsh.Chemie 55 58 (193o)
(32) K.W.F. Kohlrausch, A. Pongratz Z.phys.Ch.B. 27 176 (1934)
(33) V.N. Thatte, M.S. Joglekar Phil.Mag. 19I 1116 (1935)
(34) B.D. Saksena Proc.Ind.Acad.Sci. 1oA 53 (1939)
(35) A.W. Reitz, J. Wagner Z.phys.Ch.B 43 339 (1939)
(36) B.D. Saksena Proc.Ind.Acad.Sci. 11 53 (194o)
(37) M. Freymann, R. Freymann, P. Rumpf J.phys.Rad. 7 3o, 476, 5o6 (1936)
(38) J. Lecomte, R. Freymann Bull.Soc.chim.France 8 612 (1941)
(39) C. Post, J. Ladell Acta Chryst. 7 599 (1954)
(4o) R.J. Kurland J.ch.Phys. 23 22o2 (1955)
(41) R.J. Kurland, E.B. Wilson J.ch.Phys. 27 585 (1957)
(42) R.A. Krombrout, G.B. Moulton J.ch.Phys. 25 34 (1956)

Lebenslauf

Am 27.1.1934 wurde ich, Adolf Koböck, in Augsburg als Sohn des Herrn Johann Koböck und seiner Ehefrau Maria geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Augsburg trat ich im Jahre 1945 in das humanistische Gymnasium bei St. Stephan in Augsburg ein, wo ich im Juni 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Im WS. 1953/54 begann ich das Studium der Physik an der Universität München. Dort legte ich auch im SS. 1956 die Diplomvorprüfung ab. Seit WS. 1957/58 führte ich im Institut für physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. G.-M. Schwab meine Diplomarbeit durch, auf die vorliegende Dissertation folgte.